



中華民國經濟部智慧財產局

INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE
MINISTRY OF ECONOMIC AFFAIRS
REPUBLIC OF CHINA

JCS18 U.S. PTO
09/454316
12/03/99

茲證明所附文件，係本局存檔中原申請案的副本，正確無訛，
其申請資料如下：

This is to certify that annexed is a true copy from the records of this
Office of the application as originally filed which is identified hereunder:

申請日：西元 1999 年 8 月 30 日
Application Date

申請案號：88114793
Application No.

申請人：大連化學工業股份有限公司
Applicant(s)

局長
Director General

陳明邦

發文日期：西元 1999 年 11 月 日
Issue Date

發文字號：140912
Serial No.

申請日期	
案 號	
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	氧鹼化反應用催化劑及其用途
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	1. 陳顯彰 2. 林福伸 3. 許良安 4. 章丕福
	國 籍	中華民國
三、申請人	住、居所	1. 台北市松江路 301 號 7 樓 2. 3. 4. 高雄縣大社工業區興工路 1-3 號
	姓 名 (名稱)	大連化學工業股份有限公司
	國 籍	中華民國
	住、居所 (事務所)	台北市松江路 301 號 7 樓
	代 表 人 姓 名	林書鴻

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱： 氧鹼化反應用催化劑及其用途)

本發明是關於一種擔持有主催化劑金屬鈀/助催化劑金屬錫或錫與額外助催化劑金屬之混合物/鹼(土)金屬化合物之催化劑，該催化劑係用於在丙烯、乙酸、及氧氣存在下，於氣相中進行氧鹼化反應以製備乙酸丙烯酯之製程。本發明之催化劑具有高催化活性、高催化選擇性及高催化壽命，且可大幅提升該製程之經濟效益。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要(發明之名稱：)

五、發明說明(1)

[發明領域]

本發明是關於一種擔持有主催化劑金屬鈀/助催化劑金屬錫或錫與額外助催化劑金屬之混合物/鹼(土)金屬化合物之催化劑，該催化劑係用於在丙烯、乙酸、及氧氣存在下，於氣相中進行氧醃化反應以製備乙酸丙烯酯之製程。

[發明背景]

早期於氣相中以丙烯、乙酸及氧氣利用氧醃化反應製備乙酸丙烯酯時，係將鈀金屬單獨含浸於氧化矽載體上作為催化劑，再以鹼(土)金屬作為活化助劑(USP 3925452)，如此之催化劑需於較高溫度進行反應始可得到催化活性。然而，高反應溫度造成副產物二氧化碳之生成增加。同時，在此情況下，增加鈀或活化助劑之量也無法提高乙酸丙烯酯之空時產率(STY，乙酸丙烯酯每小時每升催化劑之產率)。一般而言，此種單獨以鈀為催化劑之製程，乙酸丙烯酯之空時產率大都不超過 60(克/小時/升催化劑)，而此等催化劑之乙酸丙烯酯選擇率也只有 87%。換言之，大部分之丙烯被燃燒成二氧化碳或生成其它副產物。由此顯示，單獨使用鈀金屬及活化助劑時，催化劑之催化能力相當小，且丙烯完全燃燒成二氧化碳造成浪費，就商業製程而言極為不利。

為了克服上述缺點，於氧醃化反應用催化劑之製備中，再加入其它金屬組成，以期提高催化劑活性及催化劑選擇率(USP 3917676)。大部分之催化劑組成中，除了主

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

催化劑金屬鈮及鹼(土)金屬活化助劑外，尚包括其它助催化劑金屬，例如，主催化劑鈮及助催化劑鉀、鈹、鋇(USP 4571431)；主催化劑鈮及助催化劑銅、鉛、鈦、銻(EP 0361484)等，而這些催化劑中又以主催化劑鈮及助催化劑銅之催化劑組成具有較高之催化劑活性及催化劑選擇率(USP 5011980)。

然而，於傳統之乙酸丙烯酯製程中，欲達成高催化劑活性及高催化劑選擇率，除了於催化劑之製備中加入其它金屬助劑外，在進行氧鹵化反應之丙烯、乙酸及氧氣等進料組成中，尚需加入一定量的水份作為稀釋劑(USP 3925452, USP 5011980, USP 4647690)，若水份含量低於一定比例，則催化劑之催化活性壽命即無法保持而迅速衰退。就商業化製程而言，水份稀釋劑之加入通常會限制終產物乙酸丙烯酯之產率，且於反應後需純化乙酸丙烯酯，造成整體製程能源之消耗與浪費，不符合經濟效益。

本發明製得之擔持有主催化劑金屬鈮/助催化劑金屬錫或錫與額外助催化劑金屬之混合物/鹼(土)金屬化合物之催化劑，不需於反應物料組成中加入水份或可依製程需要加入少量水份作為氣體稀釋劑，卻可保持該催化劑之催化活性壽命不衰退，且具有高催化活性及高催化選擇性，因而可避免加入水份造成之能源消耗及浪費，大幅提升氧鹵化反應製程之經濟效益。

[發明概述]

本發明是關於一種於多孔性載體上擔持有主催化劑金

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

屬鈇/助催化劑金屬錫或錫與額外助催化劑金屬之混合物/鹼(土)金屬化合物之催化劑，該催化劑係用於在丙烯、乙酸、及氧氣存在下，於氣相中進行氧醃化反應以製備乙酸丙烯酯之製程。本發明之催化劑具有高催化活性、高催化選擇性及高催化壽命，且可大幅提升該製程之經濟效益。

[發明之詳細說明]

適用於製造本發明氧醃化反應用催化劑之多孔性載體材質為氧化鋁、氧化矽膠、二氧化矽、活性碳、碳化矽、矽藻土、浮石等或其混合物，以二氧化矽及氧化鋁混合物為較佳。

本發明氧醃化反應用催化劑之主催化劑金屬為鈇，其金屬含量以對載體之重量百分比計，在 0.1 至 5.0wt% 之間，較佳為 0.3 至 1.5wt% 之間；助催化劑金屬為錫或錫與選自金、銅、鎘、鉍或銻之額外助催化劑金屬之混合物，以錫與金之混合物為較佳，其金屬含量以對載體之重量百分比計，在 0.01 至 5.0wt% 之間，較佳為 0.02 至 1.0wt% 之間；鹼(土)金屬化合物之實例為鉀、鈉、鉍、鎂、鋇等之氫氧化物、乙酸鹽、硝酸鹽及碳酸氫鹽等，以鉀鹽為較佳，更好為乙酸鉀，其含量以對載體之重量百分比計，在 1 至 15wt% 之間，較佳為 4 至 10wt% 之間。

傳統上，氧醃化反應用催化劑之製法大致包括如下數個步驟：(1)使載體含浸於水溶性之鈇離子、助催化劑金屬離子溶液；(2)鹼液與含浸後之載體接觸，使水溶性之鈇離子、助催化劑金屬離子沉澱於載體表層形成不溶性之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

氧化態鈀、氧化態之助催化劑金屬；(3)水洗以去除沉澱時所生成之離子；(4)將氧化態之鈀及助催化劑金屬還原而分別轉換為金屬態之鈀及助催化劑金屬；(5)以鹼(土)金屬化合物溶液含浸該還原後之鈀及助催化劑金屬；(6)使含浸後之載體乾燥。"氧化態"一詞意指金屬係呈陽離子狀態者，例如氧化態之鈀意指 Pd^{2+} 。

本發明氧鹼化反應用催化劑主要依上述傳統方法製備，在將氧化態之鈀及助催化劑金屬擔持於載體表層後，再將此尚未還原之催化劑置於反應器中，以氣相或液相還原劑於適當還原條件下將氧化態金屬還原成金屬態金屬。還原劑可為胺、一氧化碳、氫、烯烴、醛、聯胺。當使用氣體還原劑時，需以惰性氣體(例如氮氣)稀釋為宜，還原劑之用量視鈀及助催化劑金屬之量而定，其當量通常至少必須為催化劑還原所需當量之 1 至 1.5 倍，亦可使用更多之還原劑。經還原步驟處理後之催化劑再以純水洗滌至完全不含氯離子，經乾燥後含浸鹼(土)金屬化合物溶液或水溶液，最後於 80 至 150°C 之溫度進行乾燥。

將如上述製得之氧鹼化反應用催化劑充填一定量於內徑 20mm、長度 2.0m 的反應管中。在反應器入口處之特定壓力下，使反應物進料氣體於依據催化劑活性設定之反應溫度通過反應器。反應物進料包括丙烯、氮氣、乙酸、氧氣及水，其中丙烯含量為 20 至 50% 體積比，氮氣含量為 20 至 60% 體積比，乙酸含量為 5 至 25% 體積比，氧氣含量為 5 至 10% 體積比及水份含量為 0 至 15% 體積比，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(5)

較佳為 0 至 10% 體積比。本發明氧鹼化反應用催化劑之特徵為可以不需於反應物料組成中加入水份或僅加入少量水份，卻仍保持該催化劑之催化活性壽命不衰退。

上述氧鹼化反應之反應操作溫度在 100°C 至 250°C 之間，較佳為 140°C 至 200°C 之間；反應操作壓力在 0 至 15kg/cm².g 之間，較佳為 5 至 10kg/cm².g 之間。

於進行氧鹼化反應後一定時間內分析出口組成乙酸丙烯酯產率。通常工業上催化劑優劣之選擇是以其催化活性(STY)做為評估依據，而催化活性主要依下列計算式整理。

催化劑活性：

$$\text{乙酸丙烯酯活性(STY)} = \frac{\text{乙酸丙烯酯(g)}}{\text{催化劑體積(l)} \times \text{時間(hr)}}$$

催化劑選擇率：

$$\text{乙酸丙烯酯選擇率(Selectivity)} = \frac{\text{乙酸丙烯酯(mole)}}{\text{乙酸丙烯酯(mole)} + \frac{1}{3} \text{二氧化碳(mole)}}$$

經由實際應用於乙酸丙烯酯生產之催化劑活性測試證明，本發明所製得之氧鹼化反應用催化劑，不但可使乙酸、丙烯及氧之氧鹼化反應過程之整體反應活性變大、亦可使催化壽命變長。亦即，相對於已知傳統之氧鹼化反應用催化劑，本發明之催化劑可以在進料組成中不含水份或少量水份存在下、及丙烯氧鹼化反應條件(例如壓力、溫度、氧濃度)維持不變下，而於每單位反應器體積及時間中得

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

49

五、發明說明(6)

到較多的乙酸丙烯酯，及改善傳統製法含大量水份所造成之能源浪費。相對而言，本發明氧鹵化反應用催化劑在工廠產能保持恆定下，反應溫度可以降低，所以在相同的總輸出下反應的選擇性較高，故亦能節約起始原物料。操作溫度較低時，副產物二氧化碳的量也較少，所以在除去二氧化碳時損失的丙烯亦較少，對於一般商業化生產有明顯之幫助。

茲以下列實施例及比較例更詳細闡明本發明，惟本發明之範圍不為其所局限。

實施例 1

本實施例所使用之載體為外徑 5mm 之氧化鋁/二氧化矽多孔性載體且購自 SUD-CHEMIE AG 公司。此載體表面積為 $100 \sim 120 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔隙體積 $0.7 \sim 0.9 \text{ ml/g}$ ，體積密度是 600 g/l 。再依下列步驟製備擔持有鈀/助催化劑金屬/鉀化合物之催化劑。

步驟一：配製含 15wt% 鈀之 Na_2PdCl_4 溶液 2.2 公斤重、含 15wt% 錫之 SnCl_2 溶液 0.5 公斤重與含 30wt% 金之 HAuCl_4 溶液 0.5 公斤重，再以去離子水稀釋至 37.2 公升，取 100 升之氧化鋁/二氧化矽載體於以每分鐘轉動 24 轉之含浸槽中，迅速將溶液加入。

步驟二：通入熱空氣予以乾燥，熱空氣溫度低於 120°C 。

步驟三：取 28wt% NaOH 溶液(約 60 公斤)添加於乾燥後之催化劑中，將原先水可溶之氯化態鈀、金及錫轉化成水不可溶之氫氧化態鈀、金及錫。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

結

五、發明說明(7)

步驟四：將含浸後之催化劑載體乾燥後，置放於還原反應容器中，通入還原劑氣體，其中還原劑氣體可以其它惰性氣體予以稀釋。氫氧化態之金屬催化劑即被還原成金屬態之催化劑。

步驟五：將上述催化劑以去離子水進行氫離子之水洗，水洗至無氫離子為止。

步驟六：同步驟二乾燥催化劑載體。

步驟七：將適量之乙酸鉀添加至乾燥後之催化劑載體，使其量為每升催化劑含有 30 克重之乙酸鉀。

步驟八：同步驟二乾燥催化劑載體。

上述步驟可製得含有鈀 3.3g/l、錫 0.75g/l、金 1.5g/l 及乙酸鉀 30g/l，且所有之鈀、錫及金分佈於載體表殼之催化劑。

將一內徑 20mm、長度 2.0m 的反應管充填 450ml 的催化劑。在反應器入口處 $7\text{kg/cm}^2\text{.g}$ 之壓力下，使反應氣體通過溫度為 140°C 之反應器。這些反應氣體包括 41% 體積比之丙烯、43% 體積比之氮氣、10% 體積比之乙酸和 6% 體積比之氧。在一定時間內分析出口組成，計算催化劑活性及選擇率，其結果列於表中。

評估催化劑活性及選擇率時，將反應器出口之氣液體粗成品以冷凍水冷卻，其組成份以 Shimadzu 氣相層析儀進行分析；氣體流量以 Shinagawa Dry Gas Meter 測定。

實施例 2

貴金屬溶液配製含 15wt% 鈀之 Na_2PdCl_4 溶液 2.2 公

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

絕

五、發明說明(8)

斤重、含 15wt%錫之 SnCl_2 溶液 0.5 公斤重與含 15wt%銅之 CuCl_2 溶液 1.0 公斤重，其餘催化劑製備步驟同實施例 1。

這些催化劑以如同實施例 1 中之方法測試，其結果列於表中。

實施例 3

貴金屬溶液配製含 15wt%鉀之 Na_2PdCl_4 溶液 2.2 公斤重與含 15wt%錫之 SnCl_2 溶液 0.5 公斤重，其餘催化劑製備步驟同實施例 1。

這些催化劑以如同實施例 1 中之方法測試，其結果列於表中。

實施例 4

貴金屬溶液配製含 15wt%鉀之 Na_2PdCl_4 溶液 2.2 公斤重、含 15wt%錫之 SnCl_2 溶液 0.5 公斤重與含 30wt%金之 HAuCl_4 溶液 0.5 公斤重，其餘催化劑製備步驟同實施例 1。

這些催化劑以如同實施例 1 中之方法測試，但反應氣體改以包括 41%體積比之丙烯、37%體積比之氮氣、9%體積比之乙酸、6%體積比之氧及 7%體積比之水進行氧鹵化反應，其結果列於表中。

比較例 1

貴金屬溶液配製含 15wt%鉀之 Na_2PdCl_4 溶液 2.2 公斤重及含 30wt%金之 HAuCl_4 溶液 0.5 公斤重，其餘催化劑製備步驟同實施例 1。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

24

五、發明說明(9)

這些催化劑以如同實施例 4 中之方法測試，其結果列於表中。

比較例 2

貴金屬溶液配製含 15wt% 鉑之 Na_2PdCl_4 溶液 2.2 公斤重及含 14.6wt% 銅之 CuCl_2 溶液 0.5 公斤重，其餘催化劑製備步驟同實施例 1。

這些催化劑以如同實施例 4 中之方法測試，其結果列於表中。

比較例 3

貴金屬溶液配製含 15wt% 鉑之 Na_2PdCl_4 溶液 2.2 公斤重及含 30wt% 金之 HAuCl_4 溶液 0.5 公斤重，其餘催化劑製備步驟同實施例 1。

這些催化劑以如同實施例 1 中之方法測試，其結果列於表中。

比較例 4

貴金屬溶液配製含 15wt% 鉑之 Na_2PdCl_4 溶液 2.2 公斤重及含 14.6wt% 銅之 CuCl_2 溶液 0.5 公斤重，其餘催化劑製備步驟同實施例 1。

這些催化劑以如同實施例 1 中之方法測試，其結果列於表中。

比較例 5

貴金屬溶液配製含 15wt% 鉑之 Na_2PdCl_4 溶液 2.2 公斤重、含 30wt% 金之 HAuCl_4 溶液 0.5 公斤重與含 15wt% 銅之 CuCl_2 溶液 0.67 公斤重，其餘催化劑製備步驟同實

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

始

五、發明說明 (10)

施例 1。

這些催化劑以如同實施例 1 中之方法測試，其結果列於表中。

表一

項 目	STY-1 (g/l/hr)	STY-2(g/l/hr)	相對比值	選擇率(%)
實施例一	400	355	0.887	94.8
實施例二	323	204	0.632	91.6
實施例三	350	225	0.643	92.5
實施例四	410	368	0.898	95.1
比較實施例一	400	312	0.780	91.9
比較實施例二	420	353	0.840	94.5
比較實施例三	375	122	0.325	92.8
比較實施例四	450	162	0.360	95.1
比較實施例五	385	200	0.519	94.7

註：1.STY-1：反應六小時後之乙酸丙烯酯空時產率

2.STY-2：反應一百二十小時後之乙酸丙烯酯空時產率

3.相對比值：STY-2 對 STY-1 之催化劑活性衰退比值

由上述諸實施例及比較例顯見，傳統之催化劑(以金或銅為助催化劑者，見比較例 1 至 5)在氧醃化反應製程中不加水時，其催化劑活性迅速衰退。而本發明之氧醃化反應用催化劑無論僅以錫或以錫與金或銅之混合物為助催化劑，在氧醃化反應製程中不加水時均具有較為優異之催化劑活性衰退比值。

因此，本發明製得之擔持有主催化劑金屬鈇/助催化劑金屬錫或錫與額外助催化劑金屬之混合物/鹼(土)金屬

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (11)

化合物之催化劑，不需於反應物料組成中加入水份或可依製程需要加入少量水份作為氣體稀釋劑，卻可保持該催化劑之催化活性壽命不衰退，且具有高催化活性及高催化選擇性，因而可避免加入水份造成之能源消耗及浪費，大幅提升氧鹵化反應製程之經濟效益。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

1. 一種氧鹼化反應用催化劑，係於多孔性載體上擔持有主催化劑金屬鈮/助催化劑金屬錫/鹼(土)金屬化合物之催化劑，該催化劑係用於製備乙酸丙烯酯之製程。
2. 如申請專利範圍第 1 項之催化劑，其中又可含有選自金、銅、鎘、鉍及銻之金屬作為額外助催化劑金屬。
3. 如申請專利範圍第 1 項之催化劑，其中該主催化劑金屬鈮之含量以對該多孔性載體之重量百分比計，在 0.1 至 5.0wt% 之間。
4. 如申請專利範圍第 3 項之催化劑，其中該主催化劑金屬鈮之含量以對該多孔性載體之重量百分比計，在 0.3 至 1.5wt% 之間。
5. 如申請專利範圍第 1 項之催化劑，其中該助催化劑金屬錫之含量以對該多孔性載體之重量百分比計，在 0.01 至 5.0wt% 之間。
6. 如申請專利範圍第 5 項之催化劑，其中該助催化劑金屬錫之含量以對該多孔性載體之重量百分比計，在 0.02 至 1.0wt% 之間。
7. 如申請專利範圍第 2 項之催化劑，其中該助催化劑金屬錫與該額外助催化劑金屬之總含量以對該多孔性載體之重量百分比計，在 0.01 至 5.0wt% 之間。
8. 如申請專利範圍第 7 項之催化劑，其中該助催化劑金屬錫與該額外助催化劑金屬之總含量以對該多孔性載體之重量百分比計，在 0.02 至 1.0wt% 之間。
9. 如申請專利範圍第 1 項之催化劑，其中該鹼(土)金屬

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

號

六、申請專利範圍

化合物之含量以對該多孔性載體之重量百分比計，在 1 至 15wt% 之間。

10. 如申請專利範圍第 9 項之催化劑，其中該鹼(土)金屬化合物之含量以對該多孔性載體之重量百分比計，在 4 至 10wt% 之間。
11. 如申請專利範圍第 7 或 8 項之催化劑，其中該額外助催化劑金屬為金。
12. 如申請專利範圍第 7 或 8 項之催化劑，其中該額外助催化劑金屬為銅。
13. 如申請專利範圍第 7 或 8 項之催化劑，其中該額外助催化劑金屬為鎘、鉍或銻。
14. 如申請專利範圍第 1 項之催化劑，其中鹼(土)金屬化合物為鉀、鈉、鉍、鎂及鋁之氫氧化物、乙酸鹽、硝酸鹽及碳酸氫鹽。
15. 如申請專利範圍第 14 項之催化劑，其中鹼(土)金屬化合物為鉀之氫氧化物、乙酸鹽、硝酸鹽及碳酸氫鹽。
16. 如申請專利範圍第 1 項之催化劑，其中多孔性載體為氧化鋁、氧化矽膠、二氧化矽、活性碳、碳化矽、矽藻土、浮石或其混合物。
17. 如申請專利範圍第 1 項之催化劑，其中該製備乙酸丙烯酯之製程係於丙烯、乙酸、氧、及水份存在下，進行氣相氧醯化反應者。
18. 如申請專利範圍第 17 項之催化劑，其中水份含量以反應氣體總量計，在 0% 至 15% 體積比之間。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

19. 如申請專利範圍第 18 項之催化劑，其中水份含量以反應氣體總量計，在 0% 至 10% 體積比之間。
20. 一種製造如申請專利範圍第 1 項之催化劑之方法，包括 (a) 在多孔性載體上含浸氧化態之鈰及助催化劑金屬溶液後，將氧化態金屬還原成金屬態金屬；(b) 以鹼(土)金屬化合物溶液含浸該擔持金屬態金屬之載體後再予以乾燥。
21. 如申請專利範圍第 20 項之製法，其中該氧化態金屬還原成金屬態金屬之反應為液相反應，所用還原劑係選自包括胺、醛及聯胺之組群。
22. 如申請專利範圍第 20 項之製法，其中該氧化態金屬還原成金屬態金屬之反應為氣相反應，所用還原劑係選自包括一氧化碳、氫及烯烴之組群。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

水